

DERWENT-ACC-NO: 1985-294163

DERWENT-WEEK: 198547

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High sensitivity optical recording medium -  
comprises resin base, silicon oxide undercoat, dye based  
recording layer and silicon oxide surface layer

PATENT-ASSIGNEE: TDK CORP [DENK]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0062024 (March 29, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 60204395 A</u>	October 15, 1985	N/A
033 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 60204395A	N/A	1984JP-0062024
March 29, 1984		

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24, G11C013/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60204395A

BASIC-ABSTRACT:

Optical recording medium comprises (A) base made of resin, (B) under coat layer and (C) a recording layer consisting of dye or dye compsn. and (D) surface layer. Layers (B) and (D) consist of silicon oxide.

Pref. base (A) is transparent to writing lights and reading lights. Base (A) is acrylic resin or polycarbonate resin. The thickness of (B) is pref. 50-500 angstroms, that of (D) is 50-300 angstroms, and that of (C) is 400-1200 angstroms. Layer (C) comprises dye compsn. contg. dye and resin or dye and

quencher. The dye is cyanine dye or phthalocyanine. The quencher forms ionic complex with dye. The recording medium is written or read from the back of (A). A reflection layer is pref. laminated on (C).

ADVANTAGE - Formation of hard filns, as (B) and (D) makes it possible to form pits at a stretch when the temp. is increased. Coefft. of utilisation of energy is improved, the sensitivity is improved. The base (A) has improved solvent resistance, heat resistance, S-N ratio, etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: HIGH SENSITIVE OPTICAL RECORD MEDIUM COMPRISE RESIN BASE SILICON

OXIDE UNDERCOAT DYE BASED RECORD LAYER SILICON OXIDE SURFACE LAYER

DERWENT-CLASS: A89 G06 P75 T03 W04

CPI-CODES: A11-C04B; A12-L03; A12-W01; G06-A; G06-C06; G06-D; G06-F05;

EPI-CODES: T03-B01; W04-C01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1694U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 0486 1292 2499 2595 2600 2608 2654 2718 2729 2841 2851

Multipunch Codes: 014 04- 074 081 143 155 157 158 331 445 472 477 516 523 541 548 575 596 634 649 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-127521

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1985-219210

## OPTICAL RECORDING MEDIUM

**Patent number:** JP60204395  
**Publication date:** 1985-10-15  
**Inventor:** NANBA NORIYOSHI; ASAMI SHIGERU; AOI TOSHIKI; TAKAHASHI KAZUO; KUROIWA AKIHIKO  
**Applicant:** TDK CORP  
**Classification:**  
- **International:** G11B7/252; G11B7/24; (IPC1-7): G11B7/24; G11C13/04  
- **European:** G11B7/252  
**Application number:** JP19840062024 19840329  
**Priority number(s):** JP19840062024 19840329

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP60204395

**PURPOSE:** To provide an optical recording medium enhanced in sensitivity and S/N ratio and having excellent solvent resistance and heat resistance, by using a ground layer and a surface layer which are formed of silicon oxide, in an optical recording medium comprising a ground layer, a recording layer and a surface layer on a resin base. **CONSTITUTION:** The ground layer (preferably, having a thickness of 0.008- 0.03μm) consisting of a silicon oxide film is provided on the resin base (preferably, being substantially transparent to writing light and reading light and consisting of an acrylic resin or a polycarbonate resin), then the recording layer (preferably, consisting of a coloring matter composition comprising a coupled body of a cyanine coloring matter cation and a singlet oxygen quencher and having a thickness of 0.05-0.08μm) is provided thereon, and the surface layer (preferably, having a thickness of 0.008-0.012μm) consisting of a silicon oxide film is provided thereon to obtain the desired optical recording medium. **EFFECT:** Writing and reading are conducted on the back side of the base. **USE:** A heat-mode optical recording medium.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-204395

⑬ Int. Cl.

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24  
G 11 C 13/04

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月15日

7447-2H  
8421-5D  
7341-5B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 33 頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭59-62024

⑯ 出 願 昭59(1984)3月29日

⑰ 発明者 南波 嘉良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

⑰ 発明者 浅見 茂 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

⑰ 発明者 青井 利樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

⑰ 出願人 テイーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑰ 代理人 弁理士 石井 陽一  
最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

光記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 树脂製の基体上に、下地層を有し、この下地層上に、色素または色素組成物からなる記録層を有し、この記録層の上に表面層を有する光記録媒体において、下地層および表面層が離化珪素からなることを特徴とする光記録媒体。

(2) 基体が、書き込み光および読み出し光に対し、実質的に透明である特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

(3) 基体が、アクリル樹脂またはポリカーボネート樹脂である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。

(4) 下地層の厚さが、50~500  $\mu$ である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) 表面層の厚さが 50~300  $\mu$ である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 記録層の厚さが 400~1,200  $\mu$ である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の光記録媒体。

(7) 記録層が色素組成物からなり、色素組成物が、色素と樹脂とを含む特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の光記録媒体。

(8) 記録層が色素組成物からなり、色素組成物が、色素とクエンチャーとを含む特許請求の範囲第1項ないし第7項に記載の光記録媒体。

(9) 色素がシアニン色素またはフタロシアニン色素である特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の光記録媒体。

(10) クエンチャーが、色素とイオン結合体を構成している特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の光記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

(10) クエンチャーが、色素とイオン結合体を構成している特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の光記録媒体。

(11) 基体裏面側から書き込みおよび読み出しを行う特許請求の範囲第1項ないし第10項のいずれかに記載の光記録媒体。

(12) 記録層に反射層が積層されていない特許請求の範囲第1項ないし第11項のいずれかに記載の光記録媒体。

## I 発明の背景

## 技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

## 先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読み出しヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による現像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になっている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ピットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このピットにより情報を記録し、このピットを読み出し光で検出して読

## 3

み出しを行うピット形成タイプのものがある。

このようなピット形成タイプの媒体、特にそのうち、装置を小型化できる半導体レーザーを光源とするものにおいては、これまで、Teを主体とする材料を記録層とするものが大半をしめている。

しかし、近年、Te系材料が有害であること、そしてより高感度化する必要があることから、Te系に加え、色素を主とした有機材料系の記録層を用いる媒体についての提案や報告が増加している。

例えば、He-Neレーザー用としては、スクワリリウム色素（特開昭58-18221号 V.B. Jipson and C. R. Jones, J. Vac. Sci. Technol., 18 (1) 105 (1981)）や、金属フタロシアニン色素（特開昭57-82086号、同57-82085号）などを用いるものがある。

また、金属フタロシアニン色素を半導体レーザー用として使用した例（特開昭58-88785号）もある。

## 4

これらは、いずれも色素を蒸着により記録層薄膜としたものであり、媒体製造上、Te系と大差はない。

しかし、色素蒸着膜のレーザーに対する反射率は一般に小さく、反射光量のピットによる変化（減少）によって読み出し信号をうる。現在行われている通常の方式では、大きなS/N比をううことができない。

また、記録層を組持した透明基体を、記録層が対向するようにして一体化した、いわゆるエーサンドイッチ構造の媒体とし、基体をとおして書き込みおよび読み出しを行うと、書き込み感度を下げずに記録層の保護ができる。かつ記録密度も大きくなる点で有利であるが、このような記録再生方式も、色素蒸着膜では不可能である。

これは、通常の透明樹脂基体では、屈折率がある程度の値をもち（ポリメチルメタクリレートで1.5）、また、表面反射率がある程度大きく（同4%）、記録層の基体をとおし

ての反射率が、例えばポリメチルメタクリレートでは 60% 程度以下になるため、低い反射率しか示さない記録層では検出できないからである。

色素蒸着膜からなる記録層の、読み出しの S/N 比を向上させるためには、通常、基体と記録層との間に、Al 等の蒸着反射膜を介在させている。

この場合、蒸着反射膜は、反射率を上げて S/N 比を向上させるためのものであり、ピット形成により反射膜が露出して反射率が増大したり、あるいは場合によっては、反射膜を除去して反射率を減少させるものであるが、当然のことながら、基体をとおしての記録再生はできない。

同様に、特開昭 55-161890 号には、IR-132 色素（コダック社製）とポリ酢酸ビニルとからなる記録層、また、特開昭 57-74845 号には、1,1'-ジエチル-2,2'-トリカルボシアニンイオダイドとニトロセルロースとからなる記録

層、さらには E.Y.Law, et al., Appl. Phys. Lett. 38 (8) 718 (1981) には、3,3'-ジエチル-12-アセチルチアテトラカルボシアニンとポリ酢酸ビニルとからなる記録層など、色素と樹脂とからなる記録層を塗布法によって設層した基体が開示されている。

しかし、これらの場合にも、基体と記録層との間に反射膜を必要としており、基体裏面側からの記録再生ができない点で、色素蒸着膜の場合と同様の欠点をもつ。

このように、基体をとおしての記録再生が可能であり、TE 系材料からなる記録層をもつ基体との互換性を有する、有機材料系の記録層をもつ基体を実現するには、有機材料自身が大きな反射率を示す必要がある。

しかし、従来、反射層を設層せずに、有機材料の单層にて高い反射率を示す例はきわめて少ない。

わずかに、バナジルフタロシアニンの蒸着膜が高反射率を示す旨が報告（P.Kivits, et

al., Appl. Phys. Part A 28 (2) 101 (1981), 特開昭 55-97033 号）されているが、おそらく昇華温度が高いためであろうと思われるが、書き込み感度が低い。

また、チアゾール系やキノリン系等のシアニン色素やメロシアニン色素でも、高反射率が示される旨が報告（山本仙、第 27 回 応用物理学学会予稿集 1p-P-8 (1980)）されており、これにもとづく提案が特開昭 58-112780 号になされているが、これら色素は、特に塗膜として設層したときに、溶剤に対する溶解度が小さく、また結晶化しやすく、さらには読み出し光に対してきわめて不安定でただちに脱色してしまい、実用に供しない。

このような実状に鑑み、本発明者らは、先に、溶剤に対する溶解度が高く、結晶化も少なく、かつ熱的に安定であって、塗膜の反射率が高いインドレニン系のシアニン色素を单層膜として用いる旨を提案している（特開昭 57-134397 号、同 57-134170 号）。

また、インドレニン系、あるいはチアゾール系、キノリン系、セレナゾール系等の他のシアニン色素においても、長鎖アルキル基を分子中に導入して、溶解性の改善と結晶化の防止がはかられることを提案している（特開昭 57-182588 号、同 57-177778 号等）。

さらに、光安定性をまし、特に読み出し光による脱色（再生劣化）を防止するために、シアニン色素に遷移金属化合物クエンチャーを添加する旨の提案を行っている（特開昭 57-168832 号、同 57-168048 号等）。

しかし、これらも、未だ書き込みの感度の点で、より一層の向上がのぞまれる。

さらには、色素とクエンチャーとのイオン結合体を形成し、これにより再生劣化をより減少し、かつ安定性を高める旨の提案も行っている（特開昭 58-14848 号、同 58-18878 号、同 58-19715 号）。

さらに、このような色素または色素組成物を塗膜として、特に書き込み光および読み出し光

に対し透明な樹脂製の基体上に、記録層として設置して、特に基体裏面側から書き込みおよび読み出しを行うようなときには、塗布設層の際の塗布浴液により樹脂基体表面がおかされ、記録層の反射率が低下し、読み出しのS/N比が十分高くとれないという欠点がある。

また、長期保存に際し、色素その他の添加物が基板樹脂中へ溶解拡散してしまい、反射率が低下してしまうようなおそれがある。

さらには、書き込みにより、基体が熱によってへこんでしまなど損傷をうけ、これによってもS/N比が低下する。また、消去後のノイズが増加する。

これに対し、本発明者は、下地層として、Tl, Zn, Al等のキレート化合物の加水分解性膜を用いる旨を提案している(特開昭57-232198号、同57-232199号、等)。

これにより、上記不都合は改善されるものである。

しかし、下地層塗布液の調製条件など、塗布

11

のである。

このために光照射のエネルギーが、ある時間保持され、光照射のエネルギーの利用効率が高くなり感度が向上した光記録媒体を得ることができる。

さらに本発明では基体の耐溶剤性、耐熱性を向上し、またそれ自体の屈折率を低下させて、さらに感度およびS/N比を向上せんとするものである。

このような目的は下記の本発明によって達成される。

すなわち本発明は、樹脂製の基体上に下地層を有し、この下地層上に、色素または色素組成物からなる記録層を有し、この記録層の上に表面層を有する光記録媒体において、下地層および表面層が微化珪素からなることを特徴とする光記録媒体である。

条件が厳しく、また塗布液は保存安定性に欠け、一定の下地層を得ることは容易でない。

また、屈折率をもつため、反射率が低下する等の欠点がある。

また、裏面に保護層として無機化合物を設置した例は公知であるが、いずれも膜厚は0.2μ以上の厚さが必要とされている。この場合一般に感度は低下することが知られている。

色素組成物からなる光記録層は光照射と同時にピットが形成されてしまい、その後の反射光は最もエネルギーの集中している中央部で吸収されなくなる。従って、エネルギーの利用効率が低く感度がある値以上に向上しない原因となっている。

## II 発明の目的

本発明では以上のような欠点を改善し表面および下地に高融点の固い膜を設けることにより、一定時間の照射光に対してピットを形成しないようにし、十分な温度にまで上昇するのを待って一気にピット形成が起こるようにするも

12

## III 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の光記録媒体の記録層中には色素が含有される。

用いる色素には特に制限はなく、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、テトラデヒドロコリンないしテトラデヒドロコロール系、アントラキノン系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ビリリウムないしチアビリリウム塩素系等の色素はいずれも使用可能である。

このような中で、本発明による効果が大きいのは、第1にシアニン色素である。

シアニン色素の中では下記式(I)で示されるものが好ましい。

式(I)

Φ-L-Ψ (X-)

上記式(I)において、ΦおよびΨは、芳香族環、例えばベンゼン環、ナフタレン環、フェ

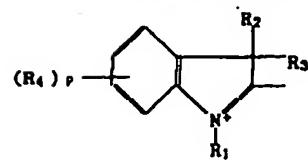
ナントレン環等が結合してもよいインドール環、チアゾール環、オキサゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環、ピリジン環等をあらわす。

これら中および中は、同一でも異なっていてもよいが、通常は同一のものであり、これらの環には、種々の置換基が結合していてもよい。なお、中は、環中の窒素原子が+電荷をもち、中は、環中の窒素原子が中性のものである。

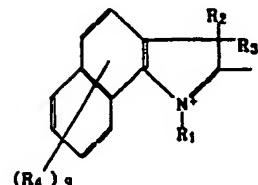
これらの中および中の中の骨格環としては、下記式〔中I〕～〔中X〕で示されるものであることが好ましい。

なお、下記においては、構造は中の形で示される。

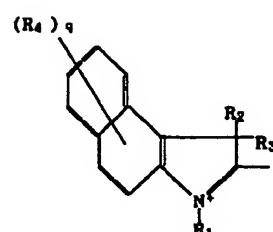
〔中I〕



〔中II〕

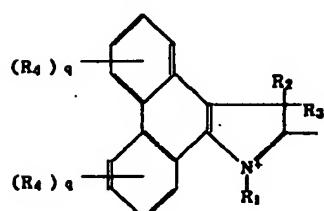


〔中III〕

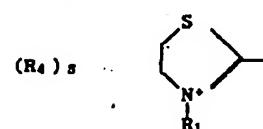


15

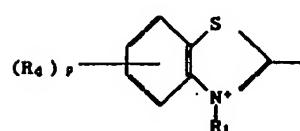
〔中IV〕



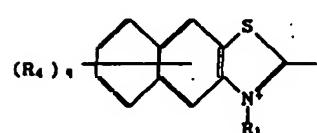
〔中V〕



〔中VI〕

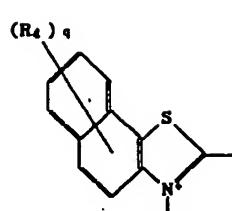


〔中VII〕

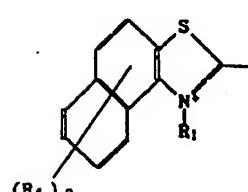


16

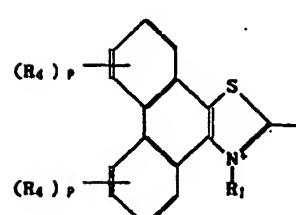
〔中IX〕



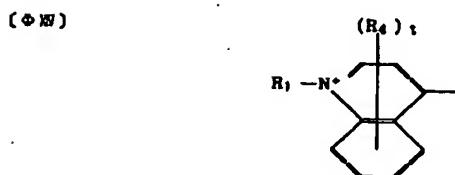
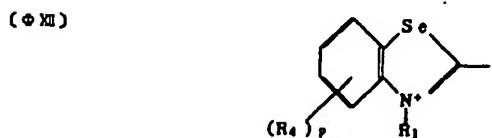
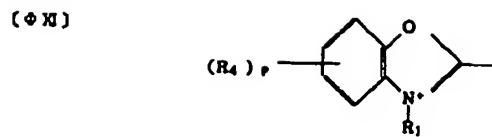
〔中X〕



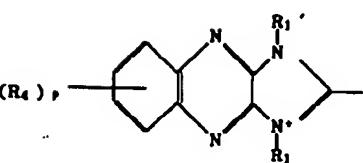
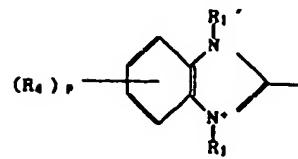
〔中XI〕



17



特開昭60-204395(6)



19

130

このような各種環において、環中の窒素原子（イミダゾール環では2個の窒素原子）に結合する基R<sub>1</sub>（R<sub>1</sub>’）は、置換または非置換のアルキル基またはアリール基である。

このような環中の、空素原子に結合する基 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> の炭素原子数には、特に制限はない。また、この基がさらに置換基を有するものである場合、置換基としては、スルホン酸基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アルキルスルホニアミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子等いずれであってもよい。

なお、後述の四が 0 である場合、中の窒素原子に結合する基 R<sub>1</sub> は、置換アルキルまたはアリール基であり、かつ一電荷をもつ。

さらに、中および上の環が、結合ないし非結合のインドール環（式〔 $\Phi$  I〕～〔 $\Phi$  IV〕）である場合、その3位には、2つの置換基 $R_2$ 、

R<sub>3</sub> が結合することが好ましい。この場合、3位に結合する 2 つの置換基 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> としては、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。そして、これらのうちでは、炭素原子数 1 または 2、特に 1 の非置換アルキル基であることが好ましい。

一方、やおよび半で表わされる環中の所定の位置には、さらに他の置換基R<sub>4</sub>が結合してもよい。このような置換基としては、アルキル基、アリール基、複素環残基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボン酸基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホンアミド基。



るときには、通常、 $\Phi$  の  $R_1$  が一電荷をもち、  
分子内塩となる。

次に、本発明のシアニン色素の具体例を挙げ  
るが、本発明はこれらのみに限定されるもので  
はない。

分子式	Φ <sub>1</sub> , Φ <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> , R <sub>1'</sub>	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>		R <sub>4</sub>	L	Y		Z	X
			R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>			Y	Z		
D 1	(Φ 1)	C H <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	—	1	
D 2	(Φ 1)	C H <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	—	C 2 O <sub>4</sub>	
D 3	(Φ 1)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C H <sub>3</sub>	—	(L III)	H	—	—	1	B r
D 4	(Φ 1)	{ {C H <sub>2</sub> } } <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	—	—	
D 5	(Φ II)	C H <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	—	C 2 O <sub>4</sub>	
D 6	(Φ III)	{ {C H <sub>2</sub> } } <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	—	—	
D 7	(Φ III)	C H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	—	C 2 O <sub>4</sub>	
D 8	(Φ III)	(C H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	—	—	B r
D 9	(Φ III)	(C H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L III)	—N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	1	C 2 O <sub>4</sub>	
D 10	(Φ III)	C H <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	—	C 2 O <sub>4</sub>	
D 11	(Φ III)	C H <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L III)	—N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	1	C 2 O <sub>4</sub>	
D 12	(Φ 1)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	—	1	
D 13	(Φ 1)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	—	C 2 O <sub>4</sub>	
D 14	(Φ 1)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> OOCCH <sub>6</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L III)	—N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	1	C 2 O <sub>4</sub>	
D 15	(Φ 1)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> OH	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	1		

<u>R<sub>5</sub>to</u>	<u>Φ-Y</u>	<u>R<sub>1</sub>, R<sub>1'</sub></u>	<u>R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>4</sub></u>	<u>L</u>	<u>2</u>	<u>X</u>
D16 (Φ II)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
D17 (Φ III)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C H <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L II)	H	—	
D18 (Φ III)	(C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> COO <sup>-</sup> C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> COOH)	C H <sub>3</sub>	— (L III)	— N  - COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	—	
D19 (Φ III)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L II)	H	B F <sub>4</sub>		
D20 (Φ III)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L III)	— N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
D21 (Φ III)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L II)	H		C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
D22 (Φ III)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L II)	H		C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
D23 (Φ I)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> COOCH <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L II)	H			
D24 (Φ I)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> OCOCH <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L III)	— N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	1	
D25 (Φ I)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	— (L II)	H			
D26 (Φ I)	C <sub>7</sub> -H <sub>15</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	— (L II)	H		1	
D27 (Φ II)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> COOCH <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L II)	H		C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
D28 (Φ II)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L III)	— N  - COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	1	
D29 (Φ II)	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	C H <sub>3</sub>	— (L IV)	— N  - COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	

<u>Ex No</u>	<u>Φ, Ψ</u>	<u>R<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>'</u>	<u>R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>4</sub></u>	<u>L</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>X</u>
D 30 (Φ II)		C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> COOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	(L II)	H		C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 31 (Φ III)		C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H		C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 32 (Φ III)		C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> OOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H		
D 33 (Φ III)		C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	—N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	
D 34 (Φ III)		C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	1	
D 35 (Φ III)		C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	(L II)	H	1	
D 36 (Φ IV)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	1	
D 37 (Φ IV)		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H		C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 38 (Φ IV)		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H		C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 39 (Φ IV)		(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H		
D 40 (Φ V)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	4—CH <sub>3</sub>	(L II)	H	1	
D 41 (Φ V)		CH <sub>3</sub>	—	4—CH <sub>3</sub>	(L II)	H	1	
D 42 (Φ VI)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	H		B r
D 43 (Φ VI)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	5—C <sub>2</sub>	(L III)	—N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	B r
D 44 (Φ VI)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	5—OCH <sub>3</sub>	(L II)	H		CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> R <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 45 (Φ VI)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	5—OCH <sub>3</sub>	(L II)	H		B r

<u>R<sub>3</sub>R<sub>6</sub></u>	<u>Φ, Ψ</u>	<u>R<sub>1</sub>, R<sub>1'</sub></u>	<u>R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>4</sub></u>	<u>L</u>	<u>Y</u>	<u>Q</u>	<u>X</u>
D 46 (Φ W)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L W)	—	1	B r
D 47 (Φ W)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L D)	H	1	B r
D 48 (Φ W)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L I)	H	1	B r
D 49 (Φ W)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L D)	C H <sub>3</sub>	1	B r
D 50 (Φ W)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L V)	H	1	B r
D 51 (Φ W)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L V)	H	1	B r
D 52 (Φ W)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L W)	—	1	B r
D 53 (Φ W)	(C H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OOCCH <sub>3</sub>	—	—	(L W)	—	N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 54 (Φ W)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—	5 - Cl	(L D)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	1	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 55 (Φ W)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L D)	H	—	1	B r
D 56 (Φ W)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L D)	H	—	1	B r
D 57 (Φ W)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L D)	—	N  COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 58 (Φ W)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L D)	—	OCH <sub>3</sub>	1	—
D 59 (Φ X)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L D)	H	—	1	—
D 60 (Φ X)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	—	—	(L D)	H	—	1	B r

<u>Ex. No.</u>	<u>Phi. No.</u>	<u>R<sub>1</sub> + R<sub>1</sub>'</u>	<u>R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>4</sub></u>	<u>L</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>X'</u>
D 61	(Φ XV)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	H	—	—	I
D 62	(Φ XV)	(C H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OOCCH <sub>3</sub>	—	—	(L II) - N  COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—
D 63	(Φ XV)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	H	—	—	I
D 64	(Φ XV)	C H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	—	—	(L III)	- N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 65	(Φ XV)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L III)	- N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	I
D 66	(Φ XV)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	H	—	—	B r
D 67	(Φ XV)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	H	—	—	B r
D 68	(Φ VI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	4 - C H <sub>3</sub>	(L II)	H	—	—	I
D 69	(Φ VI)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(L III)	- N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	B r
D 70	(Φ VI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	—	—	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 71	(Φ VI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	S - C <sub>2</sub>	(L III)	- N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 72	(Φ VI)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	S - C <sub>2</sub>	(L II)	H	—	—	I
D 73	(Φ VI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	(S - OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(L II)	H	—	—	I
D 74	(Φ VI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	S - OCH <sub>3</sub>	(L IV)	—	—	—	I
D 75	(Φ VI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	S - C <sub>2</sub>	(L III)	- N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	B r

<u>Exam.</u>	<u>Spec.</u>	<u>R<sub>1</sub>, R<sub>1'</sub></u>	<u>R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>4</sub></u>	<u>L</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>X</u>
D 76	(Φ VII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	S-C <sub>2</sub>	(L III)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	B r
D 77	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	-N(—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	1	
D 78	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	1	
D 79	(Φ VII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	S-C <sub>2</sub>	(L II)	H		
D 80	(Φ VII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	S-C <sub>2</sub>	(L II)	H		CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 81	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L V)	H	1	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 82	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L VII)	H	1	B r
D 83	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L VIII)	—	1	
D 84	(Φ VIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	B r
D 85	(Φ VIII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(L II)	H	1	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 86	(Φ VIII)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	—	—	(L II)	H	1	B r
D 87	(Φ VIII)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	—	—	(L II)	H	1	B r
D 88	(Φ VIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)	-N(—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	1	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 89	(Φ VIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)	OCH <sub>3</sub>	1	1
D 90	(Φ VIII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(L II)	H		CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>

<u>公報番号</u>	<u>Φ<sub>1</sub>, Φ<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>4</sub></u>	<u>L</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>X</u>
D 81	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	
D 82	(Φ VII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(L III)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D 83	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	B r	
D 84	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	I	
D 85	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)	-N(—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D 86	(Φ VII)	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub>	—	—	(L II)	H	I	
D 87	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	B r
D 88	(Φ VII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(L II)	H	B r	
D 89	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	B r
D 90	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	B r	
D 91	(Φ V)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	B r	
D 102	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	B r	
D 103	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	B r	
D 104	(Φ I)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
D 105	(Φ I)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	B r	
D 106	(Φ III)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L VI)	B r	1	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

<u>R&amp;#105;</u>	<u>Φ, Ψ</u>	<u>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>4</sub></u>	<u>L</u>	<u>Y</u>	<u>A</u>	<u>X</u>
D107	(Φ I)	C H <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L VII)	H	—	C 2 O <sub>4</sub>
D108	(Φ III)	C H <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L VII)	H	—	C 2 O <sub>4</sub>
D109	(Φ VII)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	6 - C 2	(L III)	N(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	C 2 O <sub>4</sub>
D110	(Φ VII)	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	—	6 - C A	(L II)	H	—	C 2 O <sub>4</sub>
D111	(Φ VII)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—	(L VII)	H	—	C 2 O <sub>4</sub>
D112	(Φ VII)	C H <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L III)	N(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0	C 2 O <sub>4</sub>
D113	(Φ VII)	C H <sub>3</sub>	C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	—	C 2 O <sub>4</sub>

35

さらに、本発明による効果が大きいのは、第2にフタロシアニン色素である。

用いるフタロシアニンには、特に制限はなく、中心原子としては、Cu, Fe, Co, Ni, In, Ga, Al, InCl<sub>2</sub>, InBr, InI, GaCl<sub>2</sub>, GaBr, GaI, AlCl<sub>2</sub>, AlBr, Ti, TiO, Si, Ge, H, H<sub>2</sub>, Pb, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn, Sb等が可能である。

また、フタロシアニンのベンゼン環には、直接または適当な置換基を介して、-OH, ハロゲン、-COOH, NH<sub>2</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -COOR', -OCOR' (ただし、R'は各種アルキルないしアリール等), -SO<sub>2</sub>Cl, -SO<sub>3</sub>H, -CONH<sub>2</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub>, -SCN, -SH, -CH<sub>2</sub>Cl等の種々の置換基が結合したものであってよい。

このような色素は、大有機化学（朝倉書店）合説実験研究化合物 I 432ページ等に記載され

た方法に準じて容易に合成することができる。

すなわち、まず対応する $\text{---CH}_3$  ( $\text{---}$ は前記 $\text{---}$ に対応する環を表わす。) を、過剰のR<sub>1</sub>I (R<sub>1</sub>はアルキル基またはアリール基)とともに加熱して、R<sub>1</sub>を $\text{---}$ 中の空素原子に導入して $\text{---CH}_3\text{I}$ を得る。次いで、これを、不飽和ジアルデヒド、不飽和ヒドロキシアルデヒド、ベンタジエンジアルまたはイソホロンなどと、ビペリジン、トリアルキルアミンなどアルカリ触媒または無水酢酸等を用いて脱水縮合すればよい。

このような色素は、単独で記録層を形成することもできる。

あるいは樹脂とともに記録層を形成する。

用いる樹脂としては、自己酸化性のもの、あるいは熱可塑性樹脂が好適である。

記録層に含有される自己酸化性の樹脂は、昇温したとき、酸化的な分解を生じるものであるが、これらのうち、特にニトロセルロースが好適である。

## 37

## III) 塩化ビニル共重合体

例えば、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルないしメタアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニルエーテル共重合体、エチレンないしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとすることができます。

## IV) 塩化ビニリデン共重合体

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-ブタジエン-ヘロゲン化ビニル共重合体など。

この場合、共重合比は、任意のものとすることができます。

## i) ポリスチレン

## ii) スチレン共重合体

例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体 (A S樹脂)、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体 (A B S樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体 (S M A樹脂)、スチレン-アクリル酸エステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体 (S B R)、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

## iii) スチレン型重合体

例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、2,5-ジクロルスチレン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ビニルナフタレン、 $\alpha$ -ビニルビリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンとメタクリル酸エステルと、

子またはメチル基であることが好ましい。また、R基は、置換、非置換いずれのアルキル基であってもよいが、アルキル基の炭素原子数は1~8であることが好ましく、また、R基が置換アルキル基であるときには、アルキル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基(特に、ジアルキルアミノ基)であることが好ましい。

このような上記式で示される原子団は、他のくりかえし原子団とともに、共重合体を形成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種または2種以上をくりかえし単位とする單独重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

## iv) ポリアクリロニトリル

## v) アクリロニトリル共重合体

例えば、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合

の共重合体。

## vi) クマロン-インデン樹脂

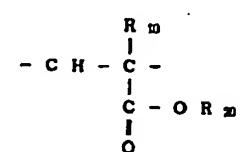
クマロン-インデン-スチレンの共重合体。

## vii) テルベン樹脂ないしピコライト

例えば、 $\alpha$ -ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルベン樹脂や、 $\beta$ -ピネンから得られるピコライト。

## viii) アクリル樹脂

特に下記式で示される原子団を含むものが好ましい。



上記式において、R基は、水素原子またはアルキル基を表わし、R基は、置換または非置換のアルキル基を表わす。この場合、上記式において、R基は、水素原子または炭素原子数1~4の低級アルキル基、特に水素原

子、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリロニトリル-ビニルビリジン共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸ブチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

## ix) ダイアセトンアクリルアミドポリマー

アクリロニトリルにアセトンを作用させたダイアセトンアクリルアミドポリマー。

## x) ポリ酢酸ビニル

## xi) 酢酸ビニル共重合体

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重合体など。

共重合比は任意のものであってよい。

## xii) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチル

エーテルなど。

#### xi(iii) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン8-6、ナイロン8-10、ナイロン6-12、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13等の通常のホモナイロンの他、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-6/12、ナイロン6/6-8/11等の重合体や、場合によっては変性ナイロンであってもよい。

#### xi(iv) ポリエステル

例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバステン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二塩基酸と、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類との結合物や、共結合物が好適である。

そして、これらのうちでは、特に脂肪族二

脂、とりわけ、アルキレングリコールとアルキレンイソシアナートとの結合によって得られるポリウレタン樹脂が好適である。

#### xi(v) ポリエーテル

ステレンホルマリン樹脂、環状アセタールの開環重合物、ポリエチレンオキサイドおよびグリコール、ポリプロピレンオキサイドおよびグリコール、プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド共重合体、ポリフェニレンオキサイドなど。

#### xi(vi) セルロース誘導体

例えば、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなど、セルロースの各種エステル、エーテルないしこれらの混合体。

#### xi(vii) ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタン

塩基酸とグリコール類との結合物や、グリコール類と脂肪族二塩基酸との共結合物は、特に好適である。

さらに、例えば、無水フタル酸とグリセリンとの結合物であるグリブタル樹脂を、脂肪酸、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリブタル樹脂等も好適に使用される。

#### xi(viii) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用される。

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとすることができる。

#### xi(ix) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂。

特に、グリコール類とジイソシアナート類との結合によって得られるポリウレタン樹

カーボネート、ジオキシジフェニルプロパンカーボネート等の各種ポリカーボネート。

#### xi(x) アイオノマー

メタクリル酸、アクリル酸などのNa<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>など。

#### xi(xi) ケトン樹脂

例えば、シクロヘキサンやアセトフェノン等の環状ケトンとホルムアルデヒドとの結合物。

#### xi(xii) キシレン樹脂

例えば、ローキシレンまたはメチレンとホルマリンとの結合物、あるいはその変性体。

#### xi(xiii) 石油樹脂

C<sub>6</sub>系、C<sub>8</sub>系、C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>共重合系、ジシクロペンタジエン系、あるいは、これらの共重合体ないし変性体など。

xi(xiv) 上記 1) ~ xi(xiii) の 2 種以上のブレンド体、またはその他の熱可塑性樹脂とのブレンド体。

なお、自己硬化性または熱可塑性の樹脂の分子量等は種々のものであってよい。

このような自己硬化性化合物または熱可塑性樹脂樹脂と、前述の色素とは、通常、重量比で1対0.1~100の広範な量比にて使用される。

このような記載層中には、クエンチャーが含有されることが好ましい。

これにより、読み出し光のくりかえし照射によるS/N比の再生劣化が減少する。

また、明室保存による耐光性が向上する。

クエンチャーとしては、種々のものを用いることができるが、特に、色素が励起して一重項酸素が生じたとき、一重項酸素から電子移動ないしエネルギー移動をうけて励起状態となり、自ら基底状態にもどるとともに、一重項酸素を三重項状態に変換する一重項酸素クエンチャーであることが好ましい。

一重項酸素クエンチャーとしても、種々のものを用いることができるが、特に、酸性劣化が減少すること、そして色素との相溶性が良好であることなどから、遷移金属キレート化合物であることが好ましい。この場合、中心金属としては、Ni, Co, Cu, Mn, Pd, Pt等が好ましく、特に下記の化合物が好適である。

48

1) アセチルアセトナートキレート系

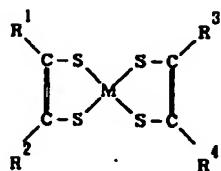
Q1-1 Ni (II) アセチルアセトナート

Q1-2 Cu (II) アセチルアセトナート

Q1-3 Mn (III) アセチルアセトナート

Q1-4 Co (II) アセチルアセトナート

2) 下記式で示されるビスジチオ-α-ジケトン系



ここに、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、置換ないし非置換のアルキル基またはアリール基を表わし、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

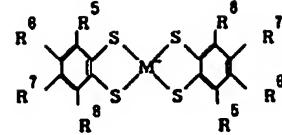
この場合、Mは-電荷をもち、4級アンモニウムイオン等のカチオン(Cat<sup>+</sup>)と塩を形成してもよい。

なお、以下の記載において、pbはフェニル

49

基、φは1,4-フェニレン基、φ'は1,2-フェニレン基、benzは環上にてとなりあう基が互いに結合して総合ベンゼン環を形成することを表わすものである。

## 3) 下記式で示されるビスフェニルジチオール系



ここで、R<sup>6</sup>ないしR<sup>9</sup>は、水素またはメチル基、エチル基などのアルキル基、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>などのハロゲン原子、あるいはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基を表わし。

Mは、Ni、Co、Cu、Pd、Pt等の遷移金属原子を表わす。

また、上記構造のMは一電荷をもって、4級アンモニウムイオン等のカチオン(Cat)と塩を形成してもよく、さらにはMの上下には、さらに他の配位子が結合してもよい。

このようなものとしては、下記のものがある。

	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	M	Cat
Q3-1	H	H	H	H	N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-1
Q3-2	H	CH <sub>3</sub>	H	H	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-2
Q3-3	H	CA	H	H	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-3
Q3-4	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Q2-4
Q3-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-5
Q3-6	H	CA	H	H	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-6
Q3-7	CA	CA	CA	CA	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-7
Q3-8	H	CA	CA	CA	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-8
Q3-9	H	H	H	H	CO	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q3-10	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CO	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>

52

54

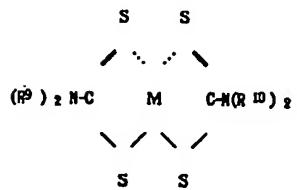
	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	M	Cat
Q3-11	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-1
Q3-12	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Q2-2
Q3-13	CA	CA	CA	CA	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Q2-3
Q3-14	H	CA	CA	CA	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Q2-4
Q3-15	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-5
Q3-16	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	N <sup>+</sup> (n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-6
Q3-17	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Q2-7
Q3-18	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	N <sup>+</sup>	Q2-8
Q3-19	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CA	H	N <sup>+</sup> (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Q2-9
Q3-20	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	N <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Q2-10

53

55

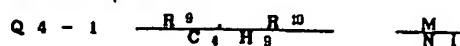
この他、特開昭50-45027号や特願昭58-163080号に記載したものなど。

4) 下記式で示されるジチオカルバミン酸キレート系

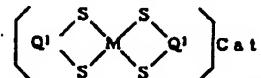


ここに、 $\text{R}^9$  および  $\text{R}^{10}$  はアルキル基を表わす。

また、MはNi、Co、Cu、Pd、Pt等の遷移金属を表わす。



5) 下記式で示されるもの



ここに、Mは、遷移金属原子を表わし、 $\text{Q}^1$ は、

56

$\text{COOR}^{14}$ 、 $\text{CON}_\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ または $\text{SO}_2\text{R}^{17}$ を表わし、

$\text{R}^{13}$ ないし $\text{R}^{17}$ は、それぞれ水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わし。

$\text{Q}^2$ は、5員または6員環を形成するのに必要な原子群を表わし。

Catは、カチオンを表わし。

nは1または2である。

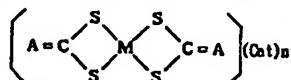
$-\text{C}=\text{O}(\text{Q}^1)$  または  $-\text{C}-\text{CN}(\text{Q}^2)$   
 $-\text{C}=\text{O}$  または  $-\text{C}-\text{CN}$

を表わし、Catは、カチオンを表わす。

<u>M</u>	<u>Q</u>	<u>Cat</u>
Q5-1	Ni	$2\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}^+ (\text{CH}_3)_3$
Q5-2	Ni	$2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$
Q5-3	Co	$2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$
Q5-4	Cu	$2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$
Q5-5	Pd	$2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_9)_4\text{N}^+$

この他、特願昭58-125854号に記載したもの。

6) 下記式で示されるもの



ここに、  
Mは遷移金属原子を表わし、

$\text{A}$ は  $\text{S}$ 、 $\text{C} < \text{R}^{12}$  または  $\text{C}=\text{Q}^2$  を表わし、

$\text{R}^{11}$  および  $\text{R}^{12}$  は、それぞれ  $\text{CN}$ 、 $\text{COR}^{13}$

57

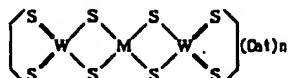
<u>Cat</u>	$2(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$	$2(\text{n}-\text{C}_{18}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}$
S	$2\text{N}_8$	
S	$2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$	
S		$2\text{C}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}$
CN		
CN	$2\text{N}_8$	
CN	$2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$	
CN		$2\text{C}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}$
CN		

<u>M</u>	$\text{Q6-1}$	$\text{Q6-2}$	$\text{Q6-3}$	$\text{Q6-4}$	$\text{Q6-5}$	$\text{Q6-6}$
Ni	S	S	CN	CN	CN	CN
Ni	S	S	C(CN)2	C(CN)2	C(CN)2	C(CN)2
Ni	S	S	C(CN)2	C(CN)2	C(CN)2	C(CN)2
Ni						

58

この他、特願昭58-127074号に記載したもの。

## 7) 下記式で示される化合物



ここに、Mは遷移金属原子を表わし、Catは、カチオンを表わし、nは1または2である。

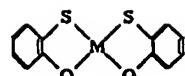
	M	Cat
Q 7-1	Ni	2((n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N)
Q 7-2	Ni	2((n-C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N)

この他、特願昭58-127075号に記載したもの。

## 8) ピスフェニルチオール系

Q 8-1 Ni-ピス(オクチルフェニル)サルファイド

## 9) 下記式で示されるチオカテコールキレー

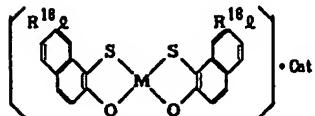


ここに、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

また、Mは-電荷をもち、カチオン(Cat)と塩を形成してもよく、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

	M	Cat
Q 9-1	Ni	N+(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>

## 10) 下記式で示される化合物



ここに、R<sup>18</sup>は、1価の基を表わし、Lは、0~6であり。

Mは、遷移金属原子を表わし、Catは、カチオンを表わす。

## 6.1

R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>およびR<sup>27</sup>は、水素原子または1価の基を表わすが、

R<sup>24</sup>とR<sup>25</sup>, R<sup>25</sup>とR<sup>26</sup>, R<sup>26</sup>とR<sup>27</sup>は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

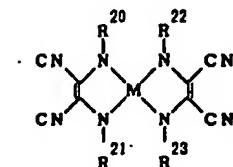
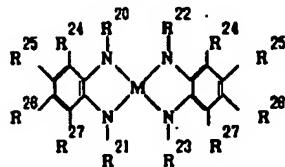
また、Mは、遷移金属原子を表わす。

## 6.0

	M	R <sup>18</sup>	g	Cat
Q 10-1	Ni	H	0	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q 10-2	Ni	CH <sub>3</sub>	1	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>

特願昭58-143531号に記載したもの。

## 11) 下記の式で示される化合物

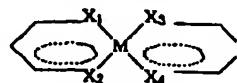


ここに、上記式において、

R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>は、それぞれの水素原子または1価の基を表わし、

この他、特願昭58-146294号に記載したもの。

## 12) 下記式で示される化合物



ここに、Mは、Pt、NiまたはPdを表わし、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>は、それぞれOまたはSを表わす。

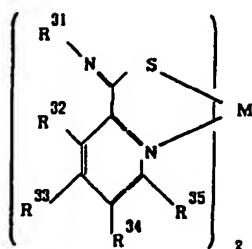
64

	<u>M</u>	<u>X<sub>1</sub></u>	<u>X<sub>2</sub></u>	<u>X<sub>3</sub></u>	<u>X<sub>4</sub></u>
Q 1 2 - 1	Ni	O	O	O	O
Q 1 2 - 2	Ni	S	S	S	S

この他、特願昭58-145295号に記載したもの。

65

## 13) 下記式で示される化合物



ここに、R<sup>31</sup>は、置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基であり。

R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>およびR<sup>35</sup>は、水素原子または1価の基を表わすが、R<sup>32</sup>とR<sup>33</sup>、R<sup>33</sup>とR<sup>34</sup>、R<sup>34</sup>とR<sup>35</sup>は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

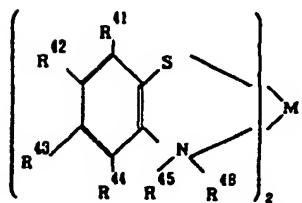
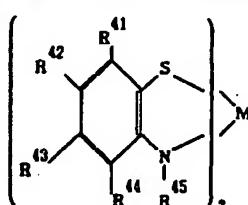
また、Mは、遷移金属原子を表わす。

	<u>R<sup>31</sup></u>	<u>R<sup>32</sup></u>	<u>R<sup>33</sup></u>	<u>R<sup>34</sup></u>	<u>R<sup>35</sup></u>	<u>M</u>
Q 1 3 - 1	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	Ni
Q 1 3 - 2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Ni

Q 1 3 - 3 nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> H H benz Ni

この他、特願昭58-151928号に記載したもの。

## 14) 下記式で示される化合物



R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>およびR<sup>44</sup>は、それぞれ

67

水素原子または1価の基を表わすが、

$R^{41}$ と $R^{42}$ 、 $R^{42}$ と $R^{43}$ 、 $R^{43}$ と $R^{44}$ は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

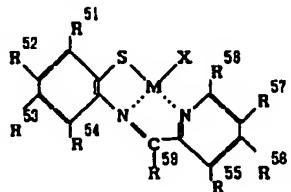
また、 $R^{45}$ および $R^{48}$ は、水素原子または1価の基を表わす。

さらに、Mは、遷移金属原子を表わす。

	$R^{41}$	$R^{42}$	$R^{43}$	$R^{44}$	$R^{45}$	$R^{46}$	M
Q 1 4 - 1	H	H	H	H	H	—	Ni
Q 1 4 - 2	H	H	$C_6H_5OCO$	H	H	—	Ni

この他、特願昭58-151929号に記載したもの。

15) 下記式で示される化合物

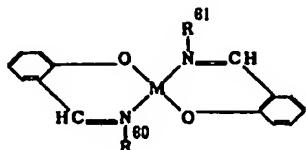


68

69

この他、特願昭58-153392号に記載したもの。

16) 下記式で示されるサリチルアルデヒドオキシム系

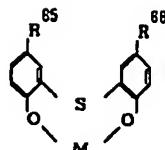


ここに、 $R^{80}$ および $R^{81}$ は、アルキル基を表わし、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

	$R^{80}$	$R^{81}$	M
Q 1 6 - 1	$i-C_3H_7$	$i-C_3H_7$	Ni
Q 1 6 - 2	$(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	Ni
Q 1 6 - 3	$(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	Co
Q 1 6 - 4	$(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	Co
Q 1 6 - 5	$C_8H_6$	$C_8H_6$	Ni
Q 1 6 - 6	$C_8H_6$	$C_8H_6$	Co

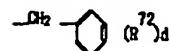
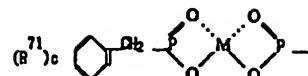
70

Q 1 6 - 7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cu
Q 1 6 - 8	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ni
Q 1 6 - 9	OH	OH	Ni

17) 下記式で示されるチオビスフェノレート  
キレート系

ここに、Mは前記と同じであり、R<sup>65</sup>およびR<sup>66</sup>は、アルキル基を表わす。また、Mは一電荷をもち、カチオン(Cat)と塩とを形成していくてもよい。

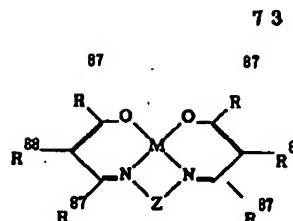
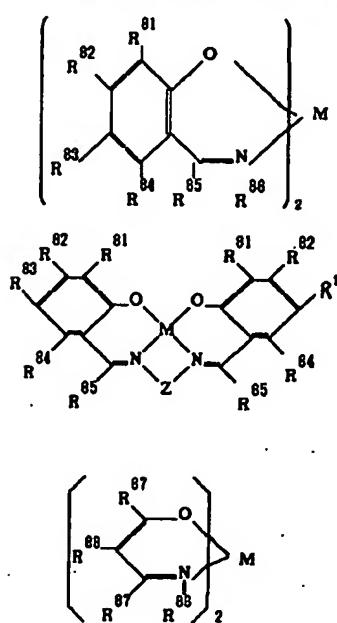
	65	66	
	R	R	M
Q 1 7 - 1	t-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		Ni
Q 1 7 - 2	t-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		Co
Q 1 7 - 3	t-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		Ni
			Cat
			N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )

18) 下記式で示される亞ホスホン酸キレート  
系

ここに、Mは前記と同じであり、R<sup>71</sup>およびR<sup>72</sup>は、アルキル基、水酸基等の置換基を表わす。

	R <sup>71</sup> , R <sup>72</sup>	M
Q 1 8 - 1	3-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 5-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 6-OB	Ni

## 19) 下記各式で示される化合物



ここに、R<sup>81</sup>, R<sup>82</sup>, R<sup>83</sup>およびR<sup>84</sup>は、水素原子または1価の基を表わすが、

R<sup>81</sup>とR<sup>82</sup>, R<sup>82</sup>とR<sup>83</sup>, R<sup>83</sup>とR<sup>84</sup>は、互に結合して、6員環を形成してもよい。

R<sup>85</sup>およびR<sup>86</sup>は、それぞれ、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わす。

R<sup>86</sup>は、水素原子、水酸基または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わす。

R<sup>87</sup>は、置換または非置換のアルキル基またはアリール基を表わす。

Zは、5員または6員の環を形成するのに必

要な非金属原子群を表わす。

Mは、遷移金属原子を表わす。

<u>R<sup>81</sup></u>	<u>R<sup>82</sup></u>	<u>M</u>
Q 18-1	H	H
Q 18-2	H	H
Q 18-2	t C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
Q 18-2	t C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H

<u>R<sup>85</sup></u>	<u>R<sup>86</sup></u>	<u>M</u>
a C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H
a C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	H
CH <sub>3</sub>	OH	H

<u>R<sup>83</sup></u>	<u>R<sup>84</sup></u>	<u>M</u>
OH	H	H
OH	t C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H

<u>R<sup>82</sup></u>	<u>R<sup>83</sup></u>	<u>M</u>
OH	OH	H
OH	t C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H

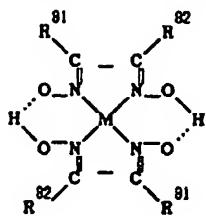
<u>R<sup>81</sup></u>	<u>R<sup>82</sup></u>	<u>M</u>
H	OH	H
H	t C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H

77

76

この他、特開昭58-153393号に記載したもの。

## 20) 下記式で示される化合物



ここに、R<sup>81</sup>およびR<sup>82</sup>は、それぞれ、水素原子、置換または非置換のアルキル基、アリール基、アシル基、N-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアリロキシカルボニル基を表わし、

Mは、遷移金属原子を表わす。

<u>R<sup>81</sup></u>	<u>R<sup>82</sup></u>	<u>M</u>
Q 20-1	a C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N i
Q 20-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O-φ-NHCO N i

この他、特開昭58-155359号に記載したもの。

この他、他のクエンチャーとしては、下記のようなものがある。

### 2.1) ベンゾエート系

Q 21-1 残存化学物質3-3040(チヌビン-120(チバガイギー社製))

### 2.2) ヒンダードアミン系

Q 22-1 残存化学物質5-3732

(SANOLIS-770(三共製薬社製))

これら各クエンチャーは、色素1モルあたり0.01~1.2モル、特に0.05~1.2モル程度含有される。

なお、クエンチャーの極大吸収波長は、用いる色素の極大吸収波長以上であることが好ましい。

これにより、再生および劣化はきわめて小さくなる。

この場合、両者の差は0か、350nm以下

であることが好ましい。

なお、装置を小型化するためには、書き込みおよび読み出しの光源として、好ましくは750、780、830㎚の半導体レーザーあるいは633㎚のHe-Neレーザー等オプト用いることが好ましいので、一重項酸素クエンチャーの吸収極大波長は880㎚以上、特に880~1500、より一層好ましくは、800~1500㎚にあることが好ましい。

さらに、読み出し光の波長における用いる色素(2種以上用いるときにはその実効値)および一重項酸素クエンチャーの吸収係数をそれぞれ $\epsilon_D$ および $\epsilon_Q$ としたとき、 $\epsilon_D / \epsilon_Q$ は3以上であることが好ましい。

なお、色素を2種以上併用して用いることには、色素の吸収極大波長と $\epsilon_D$ とは、濃度に応じた相加平均実効値である。

このような値となることにより、読み出し光の照射時のクエンチャーの励起がきわめて小さくなる。

くなり、一重項酸素による再生劣化はきわめて小さくなる。

さらに、クエンチャーは、色素とイオン結合体を形成してもよい。

クエンチャー色素イオン結合体としては、特開昭59-14848号に記載したもの用いてもよい。

ただ、より舒适に用いることのできるのは、特開昭59-18878号、同59-19716号に記載したシアニン色素カチオンとクエンチャーアニオンとの結合体である。

用いるシアニン色素カチオンとしては、上記したもののかチオン体いずれであってもよい。

また、クエンチャーアニオンは、上記3)、5)、6)、7)、9)、10)、17)のうちのいずれのアニオン体であってもよい。

以下にその具体例をあげる。

なお、下記において、D<sup>+</sup>は対応するDのかチオン、また、Q<sup>-</sup>は対応するクエンチャーの

アニオンである。

	D <sup>+</sup>	Q <sup>-</sup>
S D 1	D <sup>+</sup> 1	Q <sup>-</sup> 3 - 8
S D 2	D <sup>+</sup> 1	Q <sup>-</sup> 3 - 15
S D 3	D <sup>+</sup> 1	Q <sup>-</sup> 3 - 15
S D 4	D <sup>+</sup> 10	Q <sup>-</sup> 3 - 3
S D 5	D <sup>+</sup> 10	Q <sup>-</sup> 3 - 15
S D 6	D <sup>+</sup> 17	Q <sup>-</sup> 3 - 8
S D 7	D <sup>+</sup> 21	Q <sup>-</sup> 3 - 8
S D 8	D <sup>+</sup> 11	Q <sup>-</sup> 3 - 8
S D 9	D <sup>+</sup> 8	Q <sup>-</sup> 3 - 8
S D 10	D <sup>+</sup> 8	Q <sup>-</sup> 3 - 2
S D 11	D <sup>+</sup> 9	Q <sup>-</sup> 3 - 15
S D 12	D <sup>+</sup> 108	Q <sup>-</sup> 3 - 15
S D 13	D <sup>+</sup> 10	Q <sup>-</sup> 3 - 15
S D 14	D <sup>+</sup> 5	Q <sup>-</sup> 3 - 15
S D 15	D <sup>+</sup> 10	Q <sup>-</sup> 3 - 7
S D 16	D <sup>+</sup> 22	Q <sup>-</sup> 3 - 15
S D 17	D <sup>+</sup> 105	Q <sup>-</sup> 3 - 16
S D 18	D <sup>+</sup> 7	Q <sup>-</sup> 3 - 17
S D 19	D <sup>+</sup> 20	Q <sup>-</sup> 3 - 18

S D 20	D + 1	Q - 3 - 1	S D 41	D + 108	Q - 8 - 1
S D 21	D + 1	Q - 3 - 2	S D 42	D + 5	Q - 3 - 3
S D 22	D + 1	Q - 3 - 16	S D 43	D + 42	Q - 3 - 8
S D 23	D + 1	Q - 3 - 17	S D 44	D + 108	Q - 3 - 8
S D 24	D + 10	Q - 3 - 7	S D 45	D + 70	Q - 3 - 8
S D 25	D + 108	Q - 3 - 8	S D 46	D + 110	Q - 3 - 8
S D 26	D + 108	Q - 3 - 7	S D 47	D + 70	Q - 3 - 15
S D 27	D + 108	Q - 3 - 2	S D 48	D + 42	Q - 3 - 17
S D 28	D + 108	Q - 3 - 16	S D 49	D + 43	Q - 3 - 7
S D 29	D + 5	Q - 3 - 8	S D 50	D + 91	Q - 3 - 8
S D 30	D + 5	Q - 3 - 2	S D 51	D + 111	Q - 3 - 8
S D 31	D + 5	Q - 3 - 7	S D 52	D + 112	Q - 3 - 2
S D 32	D + 5	Q - 3 - 16	S D 53	D + 113	Q - 3 - 8
S D 34	D + 1	Q - 3 - 8	S D 54	D + 70	Q - 2 - 3
S D 35	D + 1	Q - 3 - 3			
S D 36	D + 10	Q - 3 - 1			
S D 37	D + 17	Q - 17 - 1			
S D 38	D + 11	Q - 10 - 1			
S D 39	D + 21	Q - 7 - 2			
S D 40	D + 9	Q - 10 - 1			

## 84

このような吸収特性をもつクエンチャーは、用いる光線および色素に応じ、適宜選択して使用される。

このような記録層を設置するには、一般に常法に従い施設すればよい。

そして、記録層の厚さは、通常、0.03～2μm程度とされる。あるいは色素とクエンチャーのみで記録層を形成するとくには、蒸着、スパッタリング等によってもよい。

記録層の厚みは、0.04～0.12μm、特に0.05～0.08μmであることが好ましい。

0.04μm、特に0.03μm以下では吸収量反射量とも小さく書き込み感度、再生感度とも大きく取ることができない。

0.12μm以上では、プリグルーブが埋没してしまい、トラッキング信号を得ることが困難となる。また、ピット形成が容易でなき、書き込み感度が低下する。

なお、このような記録層には、この他、他の

## 85

色素や、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、安定剤、分散剤、酸化防止剤、そして架橋剤等が含有されていてもよい。

このような記録層を設置するには、基体上に、所定の溶媒を用いて塗布、乾燥すればよい。

なお、塗布に用いる溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系、酢酸ブチル、酢酸エチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系、アルコール系などを用いればよい。

このような記録層を設置する基体は樹脂體である。

樹脂の材質としては、種々のものが可能である。

ただ、このような樹脂中、特に上記したような各種接着用の溶媒、特にケトン系、エステル系、ハロゲン化アルキル等におかされやすく、本発明の下地層による効果が特に大きいのは、アクリル樹脂またはポリカーボネート樹脂である。

そして、これらでは、書き込みおよび読み出し光に対し、実質的に透明であるので、書き込みおよび読み出しを基体裏面側から行うことができ、感度、S/N比等の点で有利であり、またホコリ対策等の実装上の点でも有利である。

さらに、成形性も良好であるので、トラッキング用の溝の形成も容易である。

アクリル樹脂としては、ポリメチルメタクリレート等、炭素原子数1~8の鎖状ないし環状のアルキル基をもつメタクリル酸エステルを主体とするコポリマーないしホモポリマーが好ましい。

また、ポリカーボネート樹脂としては、ビスフェノールAタイプが好ましい。

## 88

*SO2*  
このような記録層の基体と反対側に設置される表面層は酸化珪素膜からなる。  
酸化珪素膜はスパッタリングや蒸着等で形成される。あるいは、種々の酸化珪素薄膜であってもよい。

成膜される酸化珪素膜からなる表面層の組成は、 $SiO_2$ 近傍の組成をもつ。

表面層の厚みは $0.005\text{~}0.03\mu\text{m}$ である。特に $0.008\text{~}0.012\mu\text{m}$ であることが好ましい。

表面層が $0.005\mu\text{m}$ 以下であれば光記録媒体としての書き込み読み出しの感度向上の効果が得られない。

表面層が $0.03\mu\text{m}$ 以上となると、光記録媒体としての書き込み読み出しの感度はかえって低下してしまう。

このような表面層を設置することによって、詳細な機構は未だ解明されていないが、光記録媒体としての感度があがり、S/N比が向上する。

そして、これらアクリル樹脂またはポリカーボネート樹脂は、射出成形によって形成されたものであるとき、本発明の下地層の効果はより大きなものとなる。

なお、これらアクリル樹脂またはポリカーボネート樹脂の数平均重合度は、800~6000程度であることが好ましい。

また、基体の記録層側表面には、トラッキング用の溝を形成しておくことが好ましい。

*SP sputtering, vapor deposition, or the like*

## 89

記録層と基体との間に介在される下地層は、表面層と同様に酸化珪素膜である。

この場合も、スパッタリング膜、蒸着膜、あるいは塗膜として形成される。

成膜される酸化珪素膜からなる下地層の組成は $SiO_2$ 近傍の組成をもっている。

下地層が $0.005\text{~}0.05\mu\text{m}$ である。特に $0.08\text{~}0.03\mu\text{m}$ であることが好ましい。

下地層が $0.005\mu\text{m}$ 以下であれば基体への耐溶剤性付与効果および耐熱性付与効果が不充分であり、 $0.05\mu\text{m}$ 以上であれば、下地層により、基板に形成されたプリググループが埋められてしまい、トラッキング信号を大きく得ることができなくなってしまう。

以上のような下地層を設置することによって、光記録媒体としての感度がさらにあがり、S/N比がさらに向上する。

そして、基体に耐溶剤性と耐熱性が付与される。

## IV 発明の具体的効果

本発明は色素または色素組成物からなる記録層に酸化珪素からなる下地層を基体側に設層し、基体と反対側に酸化珪素からなる表面層を設層するので光記録媒体としての書き込み感度が向上し、読み出しの S / N 比が向上する。

また、耐溶剤性、耐熱性が向上し、S / N 比の低下、感度の低下、消去性の低下等が防止される。

## V 発明の具体的実施例

以下に本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

## 実施例

基体直径 30 cm の耐圧成形した M P I = 2 の PMMA ブリググループ材基体上に、酸化珪素蒸着膜を設層した。膜厚は 0.01  $\mu$ m である。

つぎにこの酸化珪素膜上に D 10 と Q 8 からなる記録層をスピンドルコートで設層した。膜厚

は 0.07  $\mu$ m である。

さらに、この記録層上に、酸化珪素蒸着膜からなる表面層を同様に設層した。膜厚は 0.008  $\mu$ m である。

以上を試料 1 とする。

試料 1 と同様な条件で表面層を作製した。表面層の膜厚は 0.01  $\mu$ m とした。また、記録層の膜厚は 0.06  $\mu$ m とする。下地層の膜厚は 0.02  $\mu$ m とした。これを試料 2 とする。

試料 1 と同様な条件で表面層と下地層を作製し、記録層は D 2 と Q 8 からなる記録層をスピンドルコートで作製した。膜厚は 0.07  $\mu$ m である。これを試料 3 とする。

つぎに、比較例として、試料 1 と同じ記録層を用い、表面層のみ設層した光記録媒体を比較例 4 とした。また、表面層も下地層も形成しない記録層のみの光記録媒体を比較例 5 とした。

以上の試料および比較例について、830 nm

## 02

の半導体レーザーにて、基板裏面側からの反射率を測定した。また、830 nm, 10 mW で基板側から書き込み、反射レベル比(消光比)2 が得られる最小パルス幅(ロジ)の逆数を感度として測定した。

また、ヒューレットパッカード社製のスペクトラムアナライザーにて、バンド幅 30 KHz での C / N 比を測定した。

結果を表 1 に示す。

## 03

表 1

試験 No	被覆層 ( $SiO_2$ )	電極層 ( $SiO_2$ )	厚さ ( $\mu$ )	反応率 (%)	$C/NH$ (dB)	感度 ( $\times 10^{-3} ns^{-1}$ )
1 (本発明)	0.008	0.07	0.01	3.0	4.8	1.0
2 (本発明)	0.01	0.06	0.02	3.1	4.8	9.5
3 (本発明)	0.008	0.07	0.01	3.6	4.9	1.1
4 (比較例)	0.01	0.07	—	3.0	4.8	6.3
5 (比較例)	—	0.07	—	6	—	—

表1に示される結果から、本発明の効果が明らかである。

出願人 ティーディーケイ株式会社

代理人 弁理士 石井陽一

96

第1頁の続き

②発明者 高橋 一夫 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

②発明者 黒岩 顯彦 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内